

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59—171956

⑫ Int. Cl. <sup>3</sup> G 03 C 7/38 // C 07 D 487/04 · 519/00	識別記号 105	府内整理番号 7265—2H 8115—4C 8214—4C	⑬ 公開 昭和59年(1984)9月28日 発明の数 1 審査請求 未請求
------------------------------------------------------------------------	-------------	-----------------------------------------	---------------------------------------------

(全 27 頁)

⑤ カラー画像形成方法

② 特願 昭58—45512  
 ② 出願 昭58(1983)3月18日  
 ② 発明者 佐藤忠久  
 南足柄市中沼210番地富士写真  
 フィルム株式会社内  
 ② 発明者 川岸俊雄

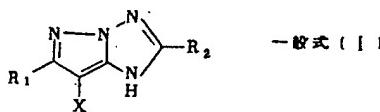
南足柄市中沼210番地富士写真  
 フィルム株式会社内  
 古館信生  
 南足柄市中沼210番地富士写真  
 フィルム株式会社内  
 ① 出願人 富士写真フィルム株式会社  
 南足柄市中沼210番地

明細書

1. 発明の名称 カラー画像形成方法

2. 特許請求の範囲

下記一般式 (I) で表わされるカプラーまたはノおよび一般式 (I) であらわされる部分を分子内に有するビニル単量体より誘導される高分子もしくは共重合体ポリマー・カプラーの存在下でハログン化銀感光材料を芳香族一級アミンを含む現像液で現像することを特徴とするカラー画像形成方法。



但し、式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレトイド基、スルファン

モイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルフアモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または留保原子、留保原子もしくはイオウ原子を介してカップリング位の炭素と結合する基でカップリング離脱する基を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>またはXが2種の基となりビス体を形成してもよく、

また一般式 (I) で表わされる部分がビニル単量体に含まれるときは、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>のいずれかは単なる結合または連結基をあらわし、これを介して一般式 (I) で表わされる部分はビニル基に結合する。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によつて感化された芳香族一級アミンの酸化生成物とカップリング反応して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカプラー

である H-ピラゾロ[1,5-a] -1,2,4-トリアゾールを使用する画像形成法に関する。

露光されたハロゲン化銀を感化剤として、感化された芳香族1級アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチソ、フェノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色画像を形成するためにはオーピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究が進められていたのはほとんどオーピラゾロン類であつた。オーピラゾロン系カプラーから形成される銀葉は黒、光に対する堅牢性に優れているが、430nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在していて色にどりの原因となつてゐる事が知られていた。

この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成

骨核として英國特許1047,612号に記載されるピラゾロベンズイミダゾール骨核、米国特許3770,447号に記載されるインダゾロン骨核、また米国特許3,725,067号に記載されるピラゾロトリアゾール骨核が提案されている。

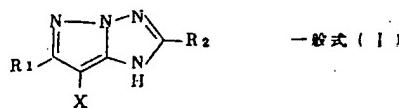
しかしながらこれらの特許に記載されているマゼンタカプラーは、ゼラチンのような親水性保護コロイド中に分散されたかたちで、ハロゲン化銀乳剤に混合するとき、不満足の色画像しか与えなかつたり、高沸点有機溶媒への溶解性が低かつたり、合成的に困難であつたり、普通の現像液では比較的ひくいカップリング活性しか有さなかつたりして未だ不満足のものである。

本発明の発明者は、オーピラゾロン系カプラーの色相上最大の欠点である430nm付近の副吸収を示さない新しいタイプのマゼンタ色画像カプラーを種々探索した結果、短波長側に副吸収を示めさなく、色像の堅牢性の高く、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。したがつて本発明の目的は、色再現上優れ、発色速度、最大発色

速度に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性位に離脱基を導入することによって、いわゆる2当量化でき、使用錠量も削減できる新規なマゼンタ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供することにある。

前記の目的は、

下記一般式(I)で表わされるカプラーまたはノおよび一般式(II)であらわされる部分を分子内に有するビニル単体より誘導される組合体もしくは共重合体ポリマーの存在下でハロゲン化銀感光材料を芳香族1級アミンを含む現像液で現像することを特徴とするカラー画像形成方法により達成された。



但し、式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、または酸素原子、硫素原子もしくはイオウ原子を介してカップリング位の銀葉と結合する基でカップリング離脱する基を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>またはXが2価の基となりビス体を形成してもよく、

また一般式(I)で表わされる部分がビニル単体に含まれるときは、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>のいずれかは単なる結合または連結基をあらわし、これを介して一般式(I)で表わされる部分はビニル基に結合する。

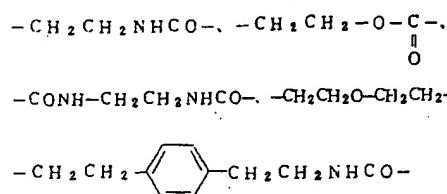
さらに詳しくは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々水素原子、

ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、等）、アルキル基（例えば、メチル基、プロピル基、1-エーピチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、 $\alpha$ -（2,4-ジマー-1-アミルフェノキシ）プロピル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、4-（1-エーピチルフェニル基、2,4-ジマー-1-アミルフェニル基、4-テトラデカノンアミドフェニル基、等）、ヘテロ環基（例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ビリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等）、シアノ基、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルエトキシ基、2-メタノスルホニルエトキシ基、等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノギン基、4-（1-エーピチルフェノキシ基、等）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカノンアミド基、 $\alpha$ -（2,4-ジマー-1-アミルフェノキシ）ブチラミド基、 $\alpha$ -（3-（1-エーピチル-4-ヒドロキシフェノキシ）ブチラミド基、 $\alpha$ -（4-ヒドロキ

シフェニルスルホニル）フェノキシ）デカノンアミド基、等）、アニリノ基（例えばフェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ-5-テトラデカノンアミドアニリノ基、2-クロロ-5-テトラデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ-5-（ $\alpha$ -（3-（1-エーピチル-4-ヒドロキシフェノキシ）ドカノンアミド）アニリノ基、等）、ウレトイド基（例えば、フェニルウレトイド基、メチルウレトイド基、N,N-ジブチルウレトイド基、等）、スルファモイルアミノ基（例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ基、等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基、 $\alpha$ -（4-（1-エーピチルフェノキシ）プロピルチオ基、等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、2-ブロキシ-1-オクチルフェニルチオ基、3-ペンタデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチ

オ基、4-テトラデカノンアミドフェニルチオ基、等）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等）、スルホンアミド基（例えば、メタノスルホンアミド基、ヘキサデカノスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、2-トルエンスルホンアミド基、オクタデカンスルホンアミド基、2-メチルオキシ- $\alpha$ -（1-エーピチルベンゼンスルホンアミド基、等）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基、N-（2-ドデシルオキシエチル）カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-（3-（2,4-ジマー-1-アミルフェノキシ）プロピル）カルバモイル基、等）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-（2-ドデシルオキシエチル）スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、等）、スルホニル基（例えば、

メタノスルホニル基、オクタノスルホニル基、ベニセンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、等）を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、カルボキシ基、または留置原子で連結する基（例えば、アセトキシ基、プロパンオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2,4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エトキシオキザロイルオキシ基、ビルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-メタノスルホニアミドフェノキシ基、4-メタノスルホニルフェノキシ基、 $\alpha$ -ナフトキシ基、3-ペンタデシルフェノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、2-フエチルオキシ基、2-エノキシエトキシ基、2-エニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等）、留置



なおビニル基は一般式〔I〕であらわされるもの以外に置換基をとつてもよく、好ましい置換基は水素原子、塩素原子、または炭素数1~4個の低級アルキル基（例えばメチル基、エチル基）を表わす。

一般式〔I〕であらわされるものを含む単量体は芳香族一級アミン現像液の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体と共に重合ポリマーを作つてもよい。

芳香族一級アミン現像液の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体としてはアクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、 $\alpha$ -アルアクリル酸（例えばメタアクリル酸など）およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもし

くはアミド（例えばアクリルアミド、 $n$ -ブチルアクリルアミド、 $t$ -ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -ブロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $t$ -ブチルアクリレート、 $i$ -ブチルアクリレート、 $n$ -エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、ラクリルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、 $n$ -ブチルメタアクリレートおよび $\beta$ -ヒドロキシメタアクリレート）、メチレンジビスアクリルアミド、ビニルエステル（例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート）、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、芳香族ビニル化合物（例えばステレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン、イタコン酸、シトラコジン酸、クロトン酸、ビニルデンクロライド、ビニルアルキルエーテル（例えばビニルエチルエーテル）、マレイン酸、無水マ

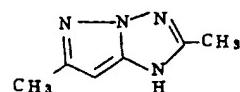
レイン酸、マレイン酸エステル、N-ビニル-2-エピロリドン、N-ビニルビリジン、および2-および4-ビニルビリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン様不飽和単量体は2種以上を一緒に使用することもできる。例えば $n$ -ブチルアクリレートとメチルアクリレート、ステレンとメタアクリル酸、メタアクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

ホリマー・カラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性单量体カプラーと共に重合させるための非発色性エチレン様不饱和単量体は形成される共重合体の物理的性質および/または化学的性質例えば溶解度、写真コロイド組成物の結合剤例えばゼラチンとの相溶性、その可撓性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

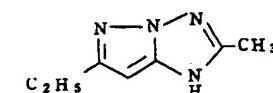
本発明に用いられるポリマー・カプラーは水可溶性のものでも、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマー・カプラー・ラテックスが好ましい。

本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーの具体例を示すが、これらによつて限定されるものではない。

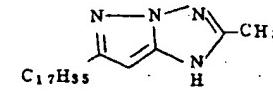
(1)



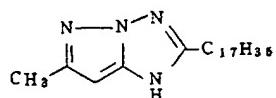
(2)



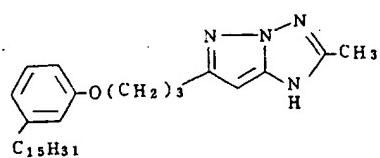
(3)



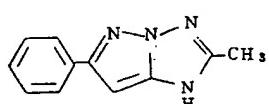
(4)



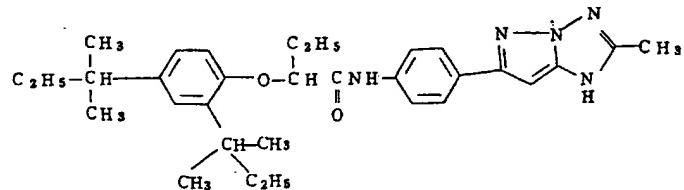
(5)



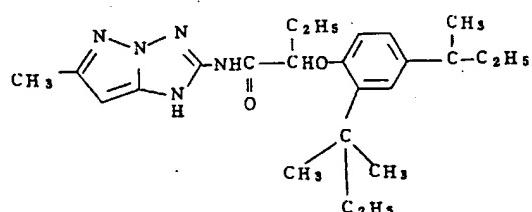
(6)



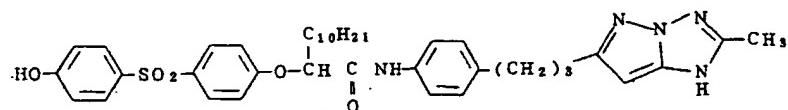
(7)



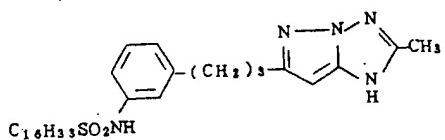
(8)



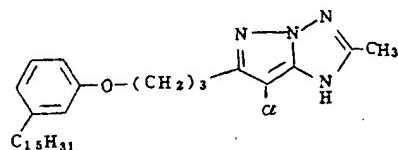
(9)



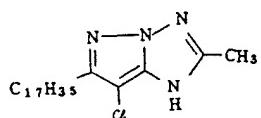
00



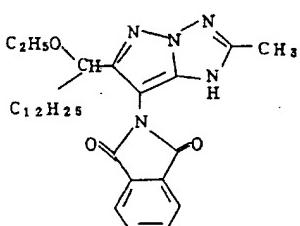
03



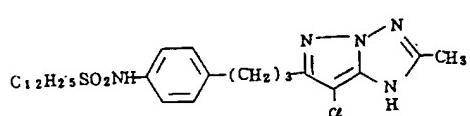
01



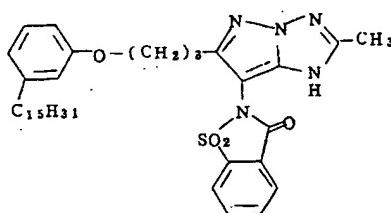
04



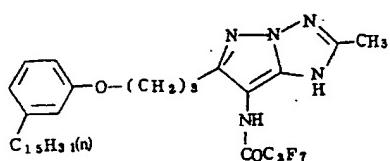
02



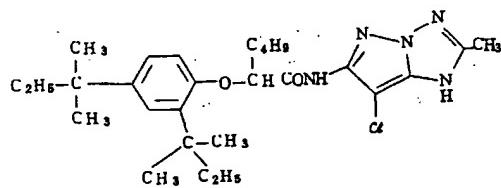
05



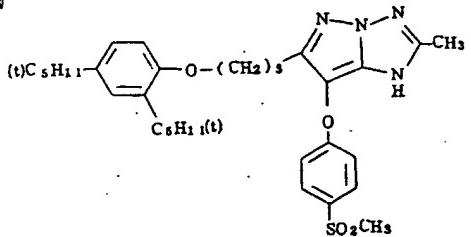
06



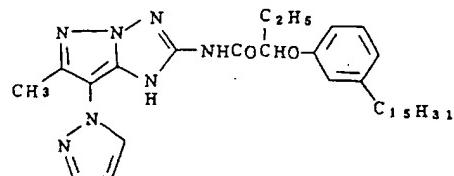
07



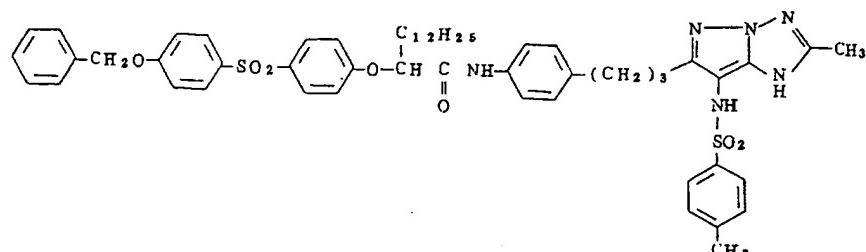
08



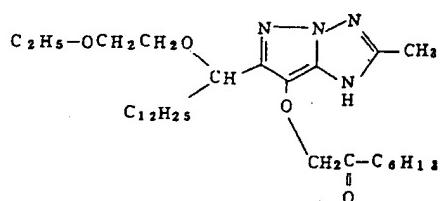
19



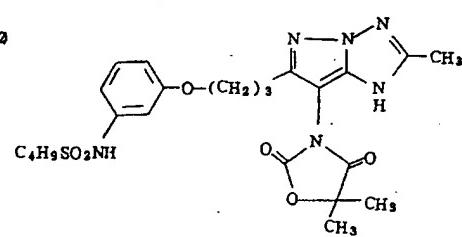
20



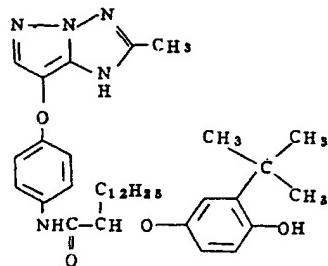
21



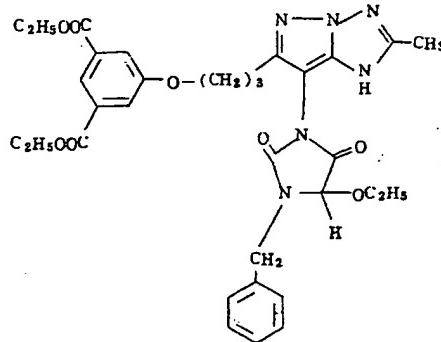
22



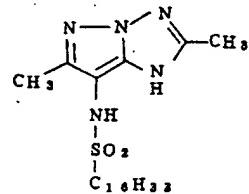
23

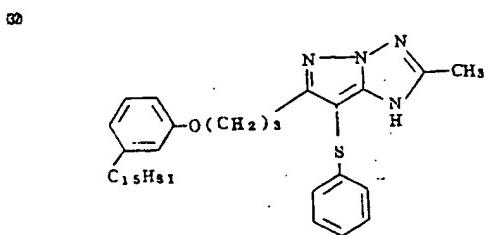
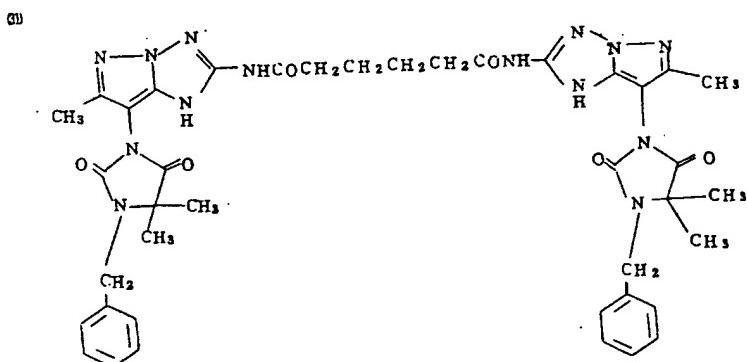
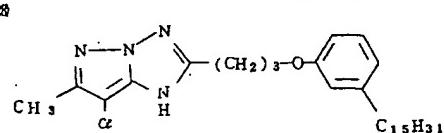
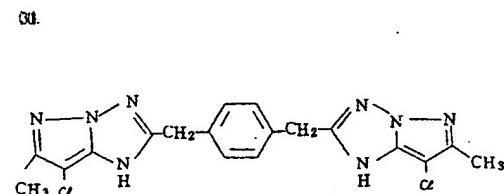
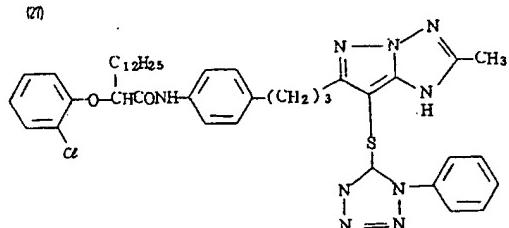
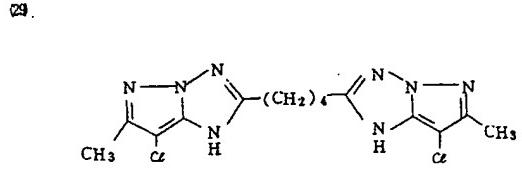
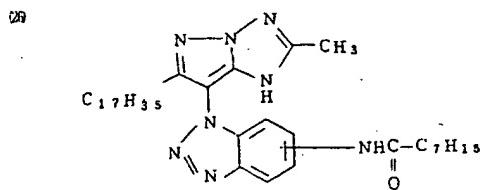


24

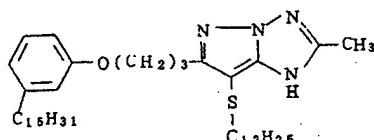


25



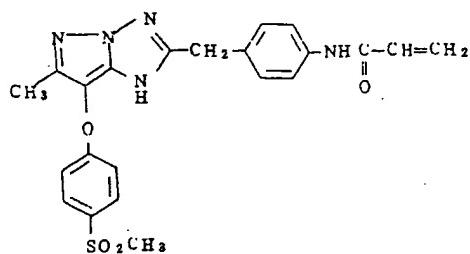


69

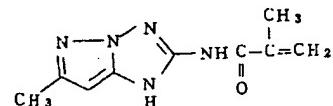


以下は参考体の好ましい例である。

69

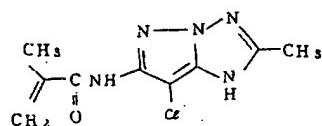


69

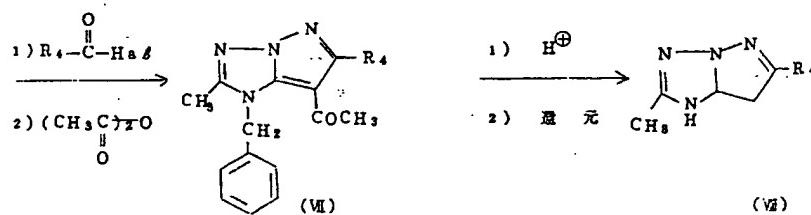
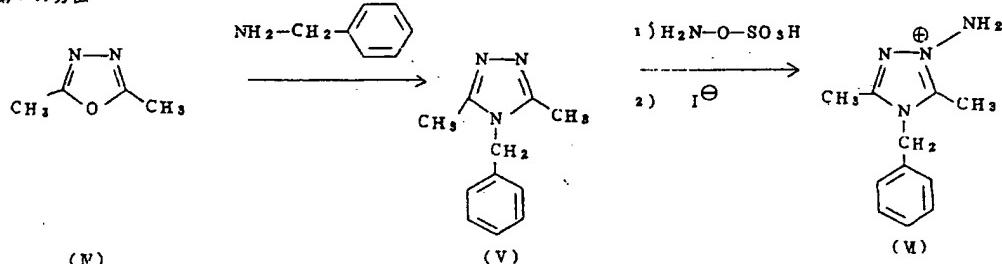


本発明のカプラーは一般的に下記に示す3つの方法で合成することができる。

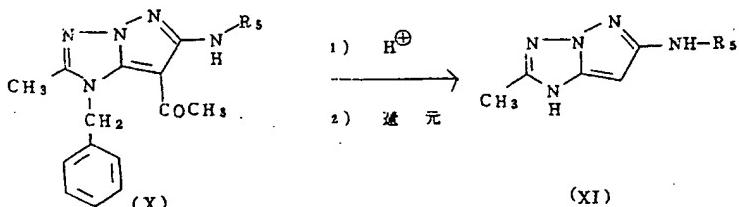
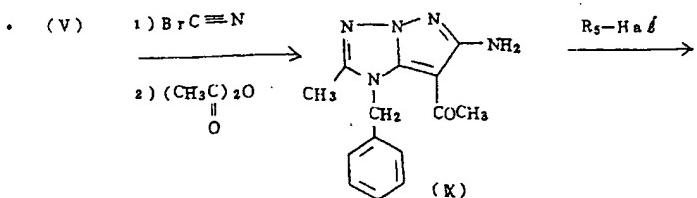
69



## 第1の方法



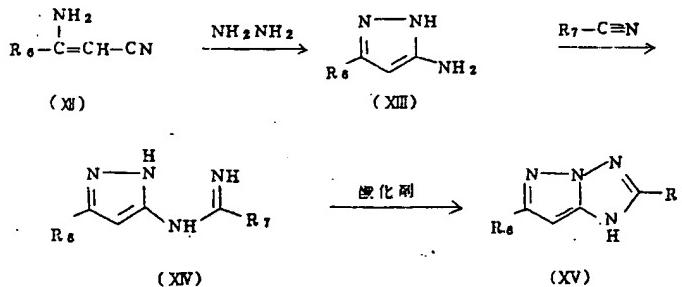
(R<sub>4</sub>はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、Haはハロゲン原子を表わす。)



(R<sub>5</sub> はアシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、イソシアネート、スルンアモイル基、カルバモイル基を表わし、H<sub>a</sub> とはハロゲン原子を表わす。)

上記出発原料(V)は、B' e r. 32巻、79頁(1899年)に記載の方向で合成することができる。

#### 第2の方法

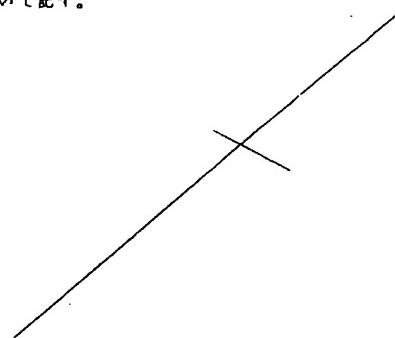


(R<sub>6</sub> は、アルキル基、アリール基を表わし、R<sub>7</sub> は、アルキル基、アリール基、アミノ基を表わす。)

上記出発原料(XII)は、Can. J. Chem., 43, 332 (1965年)に記載の方法によつて合成することができる。(XN)から(XV)への酸化剤として四酢酸鉛、過酸化水素等を使用することができる。R<sub>7</sub>がアミノ基の場合には(XV)を原料とし、更に適当なハライド化合物と反応させることにより本発明の請求範囲に含まれる化合物(I)を合成することができる。

### 第3の方針

この項ではポリマーカプラーの一般的合成法について記す。



溶媒への押出、浸漬、あるいは水への注加によつて重合体を導き出すことができる。また乳化重合法については米国特許3,370,952号に記載の方法で合成することができる。

カップリング離脱基の一般的な導入法について記す。

#### (1) 水素原子を連結する方法

本発明の当量母核カプラー、イミダゾ(1,2-b)ピラゾール型カプラーを実施例1に示す。ような方法で色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体をp-d-炭素を触媒とする水素添加、乙ニ-酢酸による還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還元で、2-ヒドロキシ-イミダゾ(1,2-b)ピラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする銀素原子を連結したカプラーが合成できる。(米国特許3,926,631号、特開昭57-70817号参照)

#### (2) 硝素原子を連結する方法

硝素原子を連結する方法には大きく分けて2つ

ポリマーカプラーの合成法については溶液重合および乳化重合について記すが、まず溶液重合については米国特許3,451,810号、特開昭54-28745号に記載の方法で合成でき、一般式(I)であらわされる部分を含む単量体カプラーと非発色性エチレン様単量体(例えばアクリル酸、α-クロロアクリル酸、メタアクリル酸のようなアルアクリル酸またはそのアクリル酸から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、ローブチルアクリルアミド、カーブチルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、等))を適当な比率で、可溶性有機溶媒(例えば、ジオキサン、メチルセルソルブ、等)に溶解または混合し、適当な温度(30~100°位)重合開始(物理的作用として、紫外線、高エネルギー輻射等によるか化学的作用としてペーサルフエート、過酸化水素、ベンゾイルペーオキシド、アゾビスアルキロニトリル等の開始剤によるフリーラジカルの生成によつて開始)することができる。重合反応終了後、有機

の方法がある。第1の方法は、米国特許3,419,391号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元(例えば、p-d-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、2-アミノ-イミダゾ(1,2-b)ピラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許3,725,067号に記載の方向、すなわち、適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモコハク酸イミド等によって7位をハロゲン化し、その後、特公昭56-61513号に記載の方法で塩素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ザアザビシクロ[2,2,2]オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、7位に塩素原子で連結したカプラーを合成することができる。銀素原子で連結した化合物のうち、7位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で

合成することができる。

第3の方法は、6%または10%電子系芳香族環素へテロ環を7位に導入する場合に有効な方法で、特公昭59-36577号に記載されている。ように前記第2の方法で合成した7-ハロゲン体に対して2倍モル以上の6%または10%電子系芳香族環素へテロ環を添加し50°～150°Cで培養器加熱するか、またはジメチルホルムアルデヒド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性活性溶媒中、30°～150°で加熱することによって7位に置換原子で連結した芳香族環素へテロ環基を導入することができる。

### (3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基が7位に置換したカブラーは米国特許3,227,594号に記載の方法、すなわちアリールメルカブタン、ヘテロ環メルカブタンおよびその対応するジスルフィドをハロゲン化銅水素系溶媒に溶解し、塩素または塩素スルフィルでスルフェニル

クロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した<sup>4</sup>当量イミダゾ[1,2-b]ピラゾール系カブラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカブト基を7位に導入する方法としては米国特許4,264,723号記載の方法、すなわちカブラーのカソプリング活性位置にメルカブト基を導入し、このメルカブト基にハライドを作用させる方法とS-(アルキルチオ)イソチオ尿素、塩酸塩(または臭素塩酸)によつて一工程で合成する方法とが有効である。

### 合成例1(例示カブラー1)

#### 1H-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾールの合成

テトラアセチルヒドラジンの熱分解により得られる2,5-ジメチル-1,3,4-オキサジアゾールとベンジルアミンを110°Cで4時間反応させた所、73%の收率で4-ベンジル-3,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾールを得ることができた。融点125～127°C

このトリアゾールク59と、ヒドロキシルアミ

ン-0-スルホン酸669と水酸化カリウム40タから得られたヒドロキシルアミノ-0-スルホン酸カリウムの水溶液を80°～90°Cで6時間反応する。室温に戻した後、50%の炭酸カリウム水溶液でpH8～9に調節する。生成した沈殿カリウムを沪別し、沪液をクロロホルムで3回抽出する。このクロロホルム抽出液から4.9g(59%)の出発物質であるトリアゾールが回収された。水層を氷冷下57度ヨウ化水素酸水溶液でpH3にすると結晶が析出する。その結晶を沪別し、-20°Cでエタノールから再結晶することにより3.9g(31%)のN-アミントリアゾニウムアイオダイドが淡黄色結晶として得られた。

融点180～181°C

#### 核磁気共鳴スペクトル(CDCl<sub>3</sub>+DMSO-d<sub>6</sub>)

2.39(3H, S) 2.67(3H, brs)  
3.35(2H, S) 4.66(1H, -NH)  
7.0～7.2(2H) 7.2～7.46  
(4H, -NHを含む)

N-アミントリアゾニウムアイオダイド89を

50mLのDMFに溶かし、40mLの無水酢酸を加え、120°Cに加熱する。その後酢酸ナトリウム12.5gを加え、120°～130°で4時間攪拌する。エバボレーターにより、DMFと無水酢酸を除去後、濃縮した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を除去すると褐色の油状物が得られた。これを、ローベキサン-酢酸エチルの溶媒系でシリカゲルカラムにより精製すると2.9(30%)の7-アセチル-1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾールを得ることができた。融点105～107°C

#### 核磁気共鳴スペクトル(CDCl<sub>3</sub>)

2.36(3H, S) 2.43(3H, S)  
2.60(3H, S) 3.80(2H, S)  
7.0～7.2(2H) 7.2～7.36  
(3H)  
7-アセチル-1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリア

ソール、2タを20mlのエタノールに浴かし、その中へ20mlの亜塩酸を加え、加熱煮沸する。約6時間後エタノールを減圧留去し、飽和の重ソク水で塩基性とした後酢酸エチルで抽出するとほぼ純粋な脱アセチル化した1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール、6タ(75%)を得ることができた。融点87~88°C

核磁気共鳴スペクトル(CDCl<sub>3</sub>)

2.32(3H,S) 2.44(3H,S)  
5.02(2H,S) 5.12(1H,S)  
7.10~7.40(5H)

1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール、6タの金属ナトリウムと反応させると目的とするカナラー、1H-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール、0.67タ(70%)が無色の結晶として得られた。融点274~275°C(分解)

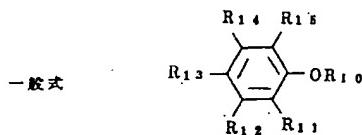
質量分析 136(M<sup>+</sup>, 100%)

元素分析値	C(%)	H(%)	N(%)
理論値	52.93	5.92	41.15
測定値	52.85	6.02	41.01
	(CDCl <sub>3</sub> :ピリジン-Δ <sub>5</sub> -1:1 核磁気共鳴スペクトル(DMSO- <sup>13</sup> C) 2.35(3H,S) 2.43(3H,S) 5.50(1H,S))		

合成例2(例示カプラー)

合成例1で示したN-アミントリアゾニウムアイオダイドIC/当量の4-(3-ペントデシルフェノキシ)ブチリクロライドを加え、DME中室温から徐々に20°Cまで加熱する。そして、6当量の酢酸ナトリウムと過剰の無水酢酸を加え120°から130°の間で約6時間加熱する。合成例1で示したと同様の後処理をして精製することにより、約30%の収率で7-アセチル-1-ベンジル-2-メチル-6-(3-ペントデシルフェノキシ)プロピルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾールを得ることができた。これから6-(3-ペントデシルフェノキシ)プロピルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾールは、合成例1の方法と同様の方法により合成することができた。

本発明に用いられるマゼンタカプラーから形成されるマゼンタ色両像は下記一般式で表わされる色像安定化剤と併用することによつて耐光堅牢性が向上する。



但し、R<sub>10</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わし、R<sub>13</sub>はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を表わす。またR<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>は互いに閉環し、5員または6員環を形成してもよく、その時のR<sub>12</sub>はヒドロキシ基、アルコキシ基を表わす。さらにまたR<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>が閉環し、メチレンジオキシ基

を形成してもよい。さらにまたR<sub>13</sub>とR<sub>14</sub>が閉環し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時のR<sub>10</sub>はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

これらの化合物は、米国特許3,935,016号、同3,982,944号、同4,254,216号明細書、特開昭55-21,004号、同54-145,530号明細書、英国特許公開2,077,455号、同2,062,888号明細書、米国特許3,764,337号、同3,432,300号、同3,574,627号、同3,573,030号明細書、特開昭52-152225号、同53-20327号、同53-177,739号、同55-6321号明細書、英国特許1,347,556号、英國特許公開2,066,975号明細書、特公昭54-12,337号、同48-31,625号明細書、米国特許3,700,455号明細書に記載された化合物をも含む。

本発明の好ましい実施例は本発明のカプラー

を含んだハロゲン化銀カラー感光材料である。

本発明のカプラーは感光材料へ添加してもよいし、発色現像浴に添加して用いてもよい。感光材料への添加量はハロゲン化銀ノモリ当り $\times 10^{-3}$ モル～ $\times 10^{-1}$ モル、好ましくは $\times 10^{-2}$ ～ $\times 10^{-1}$ モルであり、ポリマー-カプラーの割合には発色部分が上記の量だけ入るよう(ポリマー-カプラーの添加量を調節すればよく)、発色現像浴に添加して用いるときは浴 $1000\text{cc}$ 当り $0.001\sim 0.1$ モル、好ましくは $0.01\sim 0.05$ モルが適当である。

本発明において本発明のカプラーの他に用いることのできるカプラーとしては以下の如き色素形成カプラー、即ち、着色現像処理において芳香族1級アミン現像液(例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など)との酸化カップリングによって発色しうる化合物を、例えばマゼンタカプラーとして、オーピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルクマロンカプラー、開環アンシリ

セトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー(例えばベンゾイルアセトアミド類、ビバロイルアセトアミド類)、等があり、シアノカプラーとして、ナフトールカプラー、及びフニノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる親水基を有する非吸収性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対する当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカーラードカプラー、あるいは現像とともにかつて現像抑制剤を放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一樹脂に二種以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なる以上

に添加することも、もちろん差支えない。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル型アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート)、リン酸エステル(ジフェニルfosfエート、トリフェニルfosfエート、トリクレジルfosfエート、ジオクチルブチルfosfエート)、クエン酸エステル(例えばアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エステル(例えば安息香酸オクチル)、アルキルアミド(例えばジエチルラクリルアミド)、脂肪酸エステル類(例えばジブチキシエチルサクシネート、ジエチルアセレート)、トリメシン酸エステル類(例えばトリメシン酸トリブチル)など、又は沸点約30°Cないし150°Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、2-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート

等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-37853号、特開昭51-59443号に記載されている高分子による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルファン酸の如き酸素を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

ポリマー-カプラー-ラテックスは単量体カプラーの重合で作つた親水性ポリマー-カプラーをいつたん取り出したのち、改めて有機浴媒に溶かしたもの(ラテックスの形で親水性コロイド中に分散してもよいし、重合で得られた親油性ポリマー-カプラーの溶液を直接ラテックスの形で分散してもよい。あるいは乳化重合法で作つたポリマー-カプラー-ラテックスさらには層構造ポリマー-カプラー-ラテックスを直接ゼラチンハロゲン化銀乳剤に加えてよい。

水可溶性ポリマー-カプラーについては米国特許

3, 155, 510号、同3, 221, 552号、同3, 299, 013号、RD-19033等に記載の方法で作ることができ、ポリマー-カプラー-ラテックスについては、親油性ポリマー-カプラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散する方法については米国特許3, 451, 820号に、乳化重合法で作ったポリマー-カプラー-ラテックスを直接ゼラチンハロゲン化銀乳剤に加える方法については米国特許4, 080, 211号、同3, 370, 952号、同3, 926, 436号、同3, 767, 412号、英國特許1, 247, 688号に記載されている方法で作ることができる。

これらの方法はホモ重合体の形成および共重合体の形成にも応用できる。

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアン発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は約600から720nmの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は約500から580nmの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400から480nmの間であることが好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよく、その具体例は、米国特許2, 360, 290号、同2, 336, 327号、同2, 403, 721号、同2, 418, 613号、同2, 675, 314号、同2, 701, 197号、同2, 704, 713号、同2, 728, 659号、同2, 732, 300号、同2, 733, 765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同52-146

235号、特公昭50-23813号等に記載されている。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許3, 533, 794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば米国特許3, 314, 794号、同3, 352, 681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物（例えば特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル化合物（例えば米国特許3, 705, 805号、同3, 707, 375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（例えば米国特許4, 045, 229号に記載のもの）、あるいは、ベンゾオキシドール化合物（例えば米国特許3, 700, 455号に記載のもの）を用いることができる。さらに、米国特許3, 499, 762号、特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカプラー（例えばジナフール系のシアン色素形成カプラー）や、

紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他の目的で水溶性染料を含有してもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びゾ染料が含まれる。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。用い得る染料の具体例は、英國特許584, 609号、同1, 177, 429号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、同52-108, 115号、米国特許2, 274, 783号、同2, 533, 472号、同2, 956, 879号、同3, 148, 187号、同3, 177, 078号、同3, 247, 127号、同3, 540, 887号、同3, 575, 704号、同3, 653, 9

05号、同3, 718, 472号、同4, 071, 312号、同4, 070, 352号に記載されたものである。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチル色素類その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、

インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒドントイン核、2-チオオキサゾリジン-2-, 4-ジオン核、チアゾリジン-2-, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバアルビツール酸核などの5～6員異環核を適用することができる。

有用な増感色素としては例えば、ドイツ特許2, 29, 080号、米国特許2, 231, 658号、同2, 493, 748号、同2, 503, 776号、同2, 519, 001号、同2, 912, 329号、同3, 656, 959号；同3, 672, 897号、同3, 694, 217号、同4, 025, 349号、同4, 046, 572号、英國特許1, 242, 588号、特公昭44-1403

0号、同52-24844号に記載されたものを挙げることが出来る。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せ特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 052号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 428号、同3, 703, 377号、同3, 769, 391号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英國特許1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12, 375号、特開昭52-110, 618号、同52-109, 925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない

物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含留素異節環基で置換されたアミノスチル化合物（たとえば米国特許2, 933, 390号、同3, 635, 721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルム・アルデヒド縮合物（たとえば米国特許3, 743, 510号に記載のもの）、カドミウム塗、マザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許3, 615, 613号、同3, 615, 641号、同3, 617, 295号、同3, 635, 721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の万能のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、10℃から50℃の間に選ばれるが、10℃より低い温度または50℃をこえる温度としてもよい。目的に応じ、細画像を形成する現像処理（黑白写真処理）、或いは、色彩像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも通用することが出来る。

カラー現像液は、一般に、発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えは4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-メチドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-メチドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-メチドロキシエチルアニリンなど）を用いることができる。

この他し、F. A. Mason 著 Photo-graphic Processing Chemistry (Focal Press 刊、1966年) の P. 226 ~ 229、米国特許 2,193,015 号、同 2,592,364 号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸

塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如き pH 稼働剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保色剤、ベンジルマルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン強の如き現像促進剤、色素形成カプラー、緩衝カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、ノーフエニル-3-ピラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許 4,083,723 号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開 (O L S) 2,622,950 号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えは鉄 (II)、コバルト (II)、クロム (VI)、錫 (II) などの多価金属の化合物、過酸化、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フ

エリシアノ化物、重クロム酸塩、鉄 (II) またはコバルト (II) の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、N,N-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはグエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過酸化塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフエニルアミン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄 (II) ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄 (II) アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄 (II) 錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許 3,042,520 号、同 3,241,966 号、特公昭 45-8506 号、特公昭 45-8536 号などに記載の漂白促進剤、特開昭 53-65732 号に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常

水溶性錯塩（例えは硝酸銅）溶液と水溶性ハロゲン塩（例えは臭化カリウム）溶液とをセラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくれる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のほかに、混合ハロゲン化銀、例えは塩臭化銀、沃詞化銀、塩沃臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（球状または球に近似の粒子の場合）、粒子直径、立方体粒子の場合、邊長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表す）は、2μ以下が好ましいが、特に好ましいのは 0.4μ 以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれでもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

又、別々に形成した 2 種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。又に、ハロゲン化銀粒子の超品構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英國特許 6335,841 号、米国特許 3,622,318 号に記載されているような、いわゆるコン

バージョン型のものであつてもよい。又、潜像を主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形成する内部潜像型のもののいずれでもよい。これらの写真乳剤は Mees (ミース) 著、"The Theory of Photo-graphic Process" (ザ・セオリー・オブ・ホトグラフィック・プロセス)、MacMillan 社刊; P. Glafkides (ピ-グラフキデ) 著、"Chimie Photographique" (シミー・ホトグラフィーク)、Paul Montel 社刊 (1957年) 等の成書にも記載され、一般に認められている。 P. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年) をどに記載された方法を用いて調整することができる。

即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銅イオン過剰の下において形成させる方法 (いわゆる逆混合法) を用いることもできる。 同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中の  $pA g$  を一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジニット法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉄塩、タリウム塩、イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

乳剤は上述形成後あるいは物質熟成後、通常可溶性塩類を除去されるが、そのための手段とし

ては古くから知られたゼラチンをグル化させて行うメーテル水洗法を用いてもよく、また多価アニオンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー (例えばポリスチレンスルホン酸)、あるいはゼラチン誘導体 (例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど) を利用し元沈降法 (フロキユレーション) を用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省略してもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、いわゆる未發熟 (Primitive) 乳剤を用いることでもできるが、通常は化学増感される。化学増感のために、前記 Glafkides または Zelikman らの著書あるいは H. Frieser 著 "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silber-halogeniden" (Akademische Verlagsgesellschaft, 1968) に記載の方法を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層

または他の親水性コロイド層には遮蔽助剤、帯電防止、スペリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良 (例えば、現像促進、収調化、増感) 等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサポニン (ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体 (例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリブロピレングリコール結合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド付加物類)、クリシドール誘導体 (例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルエノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪族エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤; アルキルカルボン酸塩、アルキルスルfonyl 塩、アルキルベンゼンスル

フォン酸塩、アルキルナフタレンスルfonyl酸塩、アルキル磷酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホカハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのようか、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、磷酸エ斯特基、リン酸エ斯特基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エ斯特基類、アルキルベタイン類、アミンオキシド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン堿類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム堿類、ビリジニウム、イミダゾリウムなどの複雰環第4級アンモニウム堿類、及び脂肪族又は複雰環を含むホスホニウム又はスルホニウム堿類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

## 実施例 1

本発明のカブラー(I)、および下記化学構造式Aで表わされる比較カブラー、それぞれ1.1mモルを

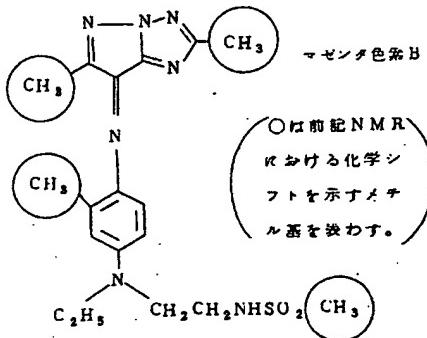
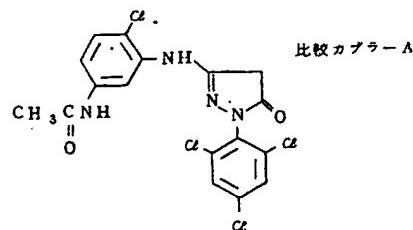
ルを10mlのエタノールに溶解し、この中にカラーモニターカラーベースである4-N-エチル-N-(2-メタンスルホニアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリン-N-硫酸塩を1.3mmol懸濁させ、次に無水炭酸ナトリウム1.2.9mmolを5mlの水に溶解した水溶液を添加し、室温で搅拌した。この混合液の中に、過酸化カリウム2.6mmolを含む10mlの水溶液を徐々に滴下した。

室温で1時間良く搅拌した後5.0mlの酢酸エチルと30mlの水を加え抽出操作を行なつた。酢酸エチル層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトで分離した。溶離液はエチルエーテルで行なつた。本発明カブラー(I)から得られたマゼンタ色素のNMRスペクトルは、重クロロホルム( $\text{CDCl}_3$ )中、以下の通りである。

1.24 (3H, t,  $J = 7, 2, 2, 4, 5$   
(3H, S) 2.52 (6H, S),  
2.98 (3H, S) 3.24~3.78 (6H)  
4.64 (1H, br,  $J = 7$ )

6.60~6.80 (2H) 8.84 (1H,  
d,  $J = 9, 0$ )

アンダーラインで示される4つのメチル基の吸収は下記構造式Bを測定する。この色素の融点は244~245°であつた。



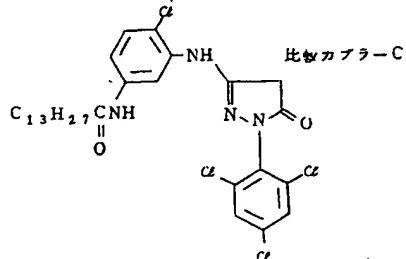
マゼンタ色素Bと比較カブラーAから形成されるマゼンタ色素の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを図1に示す。両者の吸収スペクトルの最高濃度を1.0に規格化して比較した。

図1からわかるように本発明のカブラーから得られる色素は、比較カブラーAから形成される色素と $\lambda_{max}$ が一致している上、400~430nm付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシヤープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合に再現上有利である事がわかる。

## 実施例 2

下記に示す比較カブラーC、13gにトリオクチルホスフエート1.5g、酢酸エチル1.5gを加えて溶解し、この溶液をジ-sec-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む10%セラチン水溶液100gに加え、ホモジナイザー乳化機を用いて搅拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を緑感性塩素化銀乳剤(B:4.5モル%、Cl:5.5モル%)300g(銀13.5g含有)と混台し、遮蔽用助剤、ドテシルベンゼンスルホン酸ナトリ

ウム、硬膜剤:ユーヒドロキシケート、ルージクロローストリアシンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてセラチン塗布液を塗布し(セラチン1g/m<sup>2</sup>)乾燥し、フィルムAとした。



一方、本発明のカブラー(5)を1.9g、使用し、上記フィルムAと同じようにしてそれぞれフィルムBを作成した。

同様にして本発明のカブラー(3)を10.6g使用し、緑感性塩素化銀乳剤200gを用いた以外は上記フィルムAと同じようにしてフィルムCを

作成した。

上記フィルムA～Eを感光計で1000ルクス/秒で露光し、次の処理液で処理した。

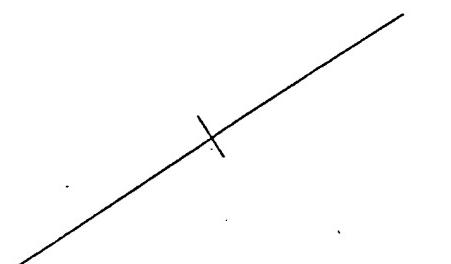
## 現像液

ベンジルアルコール	1.5g
ジエチレントリアミン5酢酸	5g
KBr	0.4g
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(メタンスルホニアミド)エチルアミリ	
5g / 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	4.5g
水で1000mlにする	pH 10.1

## 漂白定着液

チオ硫酸アンモニウム (70wt%)	1.50g
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g
Na[Fe(EDTA)]	4.0g

EDTA	4g
水で1000mlにする	pH 6.8
處理工程	温度 時間
現像液	33° 3分30秒
漂白定着液	33° 1分30秒
水洗	28~35° 3分
処理した後の色素像濃度をマクベス濃度計ステータスAAフィルターにて測定した。また色素像の分光吸収スペクトルをも測定した。色素像のフィルム上での吸収も実施例1と同様、副吸収がなく長波長側の裾の切れたものであつた。発色特性について下表に掲げる。	



本発明のカプラーは、従来のオーピラゾロン型カプラーに比べて十分な発色濃度を与え、化合物03で代表される二当量カプラーは少ない塗布量で高い発色濃度を与えることがわかる。

また420 nm付近の副吸収が本発明のカプラーでは比較カプラーに比べて非常に低く、色再現の良いたとを示している。

#### 4 図面の簡単な説明

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の吸収スペクトルである。

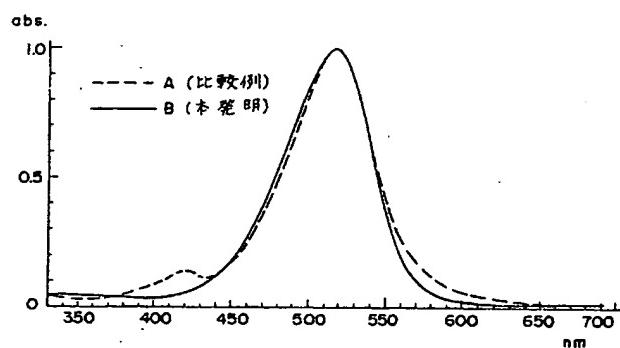
B…実施例1のカプラー(B)から生成する色素の吸収スペクトルである。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

カプラー	モル比 Ag/Cp	最大吸収波長 nm	吸収係数 (λ=20 nm における吸収強度%)	
			最大強度	波長 (nm)
A 比較カプラー(C)	6	426.2	535 nm	0.137
B 本発明のカプラー(5)	6	426.0	536 nm	0.049
C	0.3	423.0	536 nm	0.048

\*最大吸収強度を1としたとき

第一図



# 手続補正書

昭和58年4月27日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第45512号

2. 発明の名称 カラー画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西 賢

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
富士写真フィルム株式会社 東京本社  
電話(406) 2537



特開昭58-171956(23)

4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」  
の欄および「発明の詳細な説  
明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙  
の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下  
記の通り補正する。

(1) 第2頁1行目の「カルバモイルアミノ基」  
を削除する。

(2) 第3頁16行目の「銀素」を「色素」と補  
正する。

(3) 第6頁1行目の「但し、式中、」の後に  
「R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は水素原子または置換基を表わし。  
Xは水素原子またはカクテリング離脱基を表わす。  
好ましくは」を挿入する。

(4) 第6頁5行目の「カルバモイルアミノ基」  
を削除する。

(5) 第6頁9行目の「ルボニル基、」の後へ  
「ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモ

イルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシ  
カルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ、  
スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシ  
カルボニル基、アシル基」を挿入する。

(6) 第6頁11行目の「もしくはイオウ原子」  
の前へ「、炭素原子で」を挿入する。

(7) 第7頁2行～5行までの「アルキル基  
(例えば……プロピル基等)、」を削除し、「ア  
ルキル基(炭素数1～3の直鎖、分岐鎖アルキ  
ル基、アラカル基、アルケニル基、アルキニ  
ル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、等、  
これらは酸素原子、窒素原子、イオウ原子、カル  
ボニル基で連結する置換基、ヒドロキシ基、アミ  
ノ基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、また  
はハロゲン原子で置換していてもよく、例えば、  
メチル基、プロピル基、1-ブチル基、トリフル  
オロメチル基、トリデシル基、2-メタンスルホ  
ニルエチル基、3-(3-ベンタデシルフェノキ  
シ)プロピル基、3-(4-(2-(2-(4-ヒドロキシエニ  
ルスルホニル)エニル)スルホニル)フェノキシ]ド

デカンアミド]フェニル]プロピル基、ユーエト  
キシドリテシル基、トリフルオロメチル基、シク  
ロペンチル基、3-(2,4-ジメチルアミルフ  
エノキシ)プロピル基、等)、」を挿入する。

(8) 第10頁5行目と6行目の間に以下を挿入  
する。「ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニ  
ルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒド  
ロピラニルオキシ基、等)、アシルオキシ(例え  
ば、アセトキシ基、等)カルバモイルオキシ基  
(例えば、アセチルアミノオキシ基、ベンゾイル  
アミノオキシ基、等)シリルオキシ基(例え  
ば、トリメチルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリ  
ルオキシ基、等)アリールオキシカルボニルアミ  
ノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、  
等)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド基、  
N-フルタリミド基、3-オタタデセニルスルシ  
ンイミド基、等)ヘテロ環チオ基(例えば、ユ  
ーベンゾチアソリチオ基、2,4-ジメチルエノキ  
シ-,3,5-トリアゾール-6-チオ基、2  
-ビリジルチオ基、等)スルフィニル基(例えは、

ドテカンスルフィニル基、3-ベンタデシルフュニルスルフィニル基、3-フエノキシプロピルチオ基、等)ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル基、オクサリルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基、等)アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基、等)アシル基(例えば、アセキル基、3-フエニルプロパノイル基、ベンゾイル基、4-ドデシルオキシベンゾイル基、等)」

(9) 第11頁17行目の「イミダゾリル基、」の後へ「4-メトキシフェニルアゾ基、4-ビペロイルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-プロパンオイルフェニルアゾ基」を挿入する。

(10) 第12頁1行目の「2-ベンゾチアゾリル基、」の後へ「チオシアノ基、N,N-ジエチルチオカルボニルチオ基、ドデシルオキシチオカルボニルチオ基、」を挿入する。

(11) 第12頁5行目の「等」と「を」の間に「、炭素原子で連結する基(例えば、トリフェニルメチル基、ヒドロキシメチル基、N-モルホリ

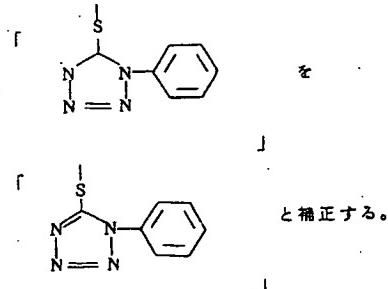
ノメチル基、



基、但しR8,R9は水

素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はすでに定義したと同じ意味を有する、等)」を挿入する。

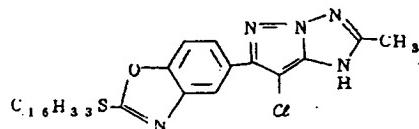
(12) 第27頁2行目の



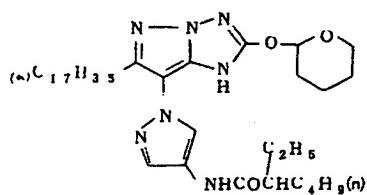
と補正する。

(13) 第31頁の化合物の後に下記の物を挿入する。

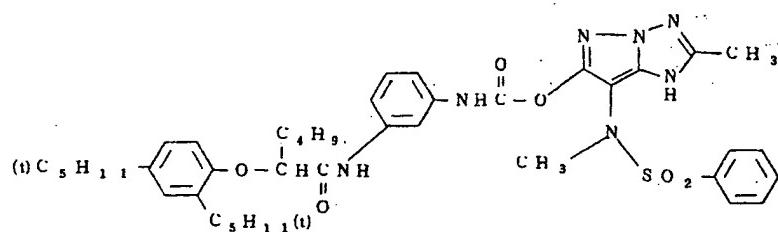
「(a)



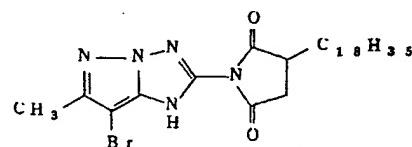
(b)



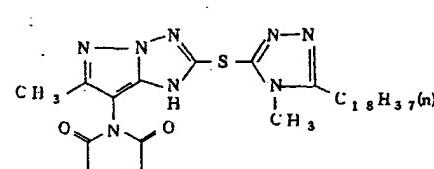
39



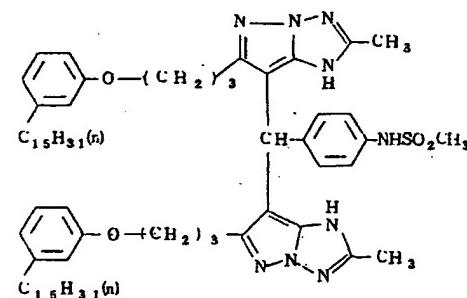
40



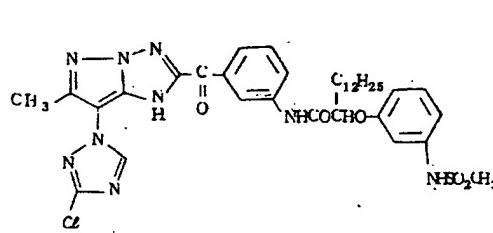
41



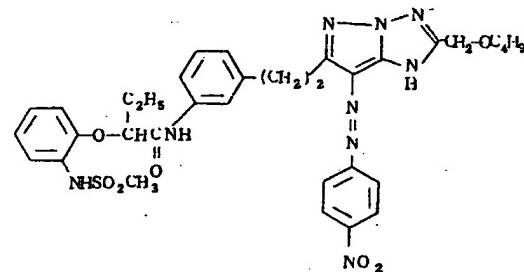
42

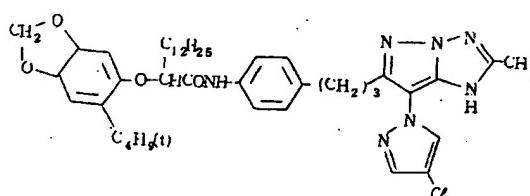
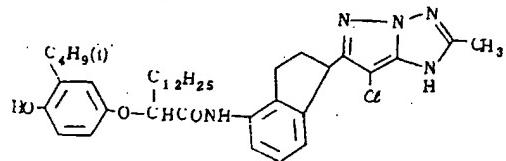


43



44





04 第37頁14行目ないし7行目の「イミダゾ[1,2-*b*]ピラゾール」を「ピラゾロ[1,2-*s*-*b*]-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

05 第37頁14行目ないし5行目の「7-ヒドロキシ-イミダゾ[1,2-*b*]ピラゾール」を「7-ヒドロキシ-ピラゾロ[1,2-*s*-*b*]-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

06 第38頁14行目ないし7行目の「7-アミノ-イミダゾ[1,2-*b*]ピラゾール」を「7-アミノ-ピラゾロ[1,2-*s*-*b*]-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

07 第4頁2行目ないし2行目の「イミダゾ[1,2-*b*]ピラゾール」を「ピラゾロ[1,2-*s*-*b*]-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

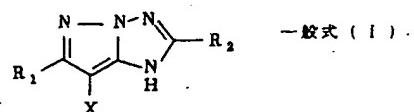
08 第4頁10行目と11行目の間に「(4)炭素原子を連結する方法、ジアリールメタン系化合物を脱酰するカブラーは特公昭52-34937に記載の方法、アルデヒドビス型カブラーは、特開昭51-105820、同53-129035、

同54-48540に記載の方法で合成すること  
ができる。」を挿入する。

#### 別紙

#### 特許請求の範囲

下記一般式(I)で表わされるカブラーまたは  
および一般式(I)であらわされる部分を分子  
内に有するビニル単量体より説明される重合体も  
しくは共重合体ポリマーがカブラーの存在下でハロ  
ゲン化銀感光材料を芳香族一级アミンを含む現像  
液で現像することを特徴とするカラー現像形成方  
法。



但し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子または置換  
基を表わし、 $X$ は水素原子またはカンプリング基  
脱基を表わす。

## 手続補正書(方式)

昭和58年7月14日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第455112号

2. 発明の名称 カラー画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西寅

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
富士写真フィルム株式会社 東京本社  
電話 (03) 253-7



4. 補正命令の日付 昭和58年6月8日

5. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」  
の欄

6. 補正の内容

明細書の「図面の簡単な説明」の欄を別紙のよ  
うに補正する。

## 別紙

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は吸収スペクトルである。

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の  
吸収スペクトルである。B…実施例1のカプラー(1)から生成する色素の  
吸収スペクトルである。